

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89748

(P2001-89748A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 5 5 0 Z
B 2 4 B 37/00 57/02		B 2 4 B 37/00 57/02	H
G 1 1 B 5/84		G 1 1 B 5/84	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-207766 (P2000-207766)

(22) 出願日 平成12年7月10日 (2000.7.10)

(31) 優先権主張番号 特願平11-202974

(32) 優先日 平成11年7月16日 (1999.7.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 山口 在久

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 藤江 良紀

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

(54) 【発明の名称】 研磨剤

(57) 【要約】

【課題】 ハードディスク用ガラス基板研磨工程において、研削力に優れ、高い平滑性が優れ、かつ、品質の安定した研磨剤を提供する。

【解決手段】 酸化セリウム含量の全稀土類酸化物含量に対する純度が95%以上である高純度酸化セリウムからなる砥粒を含有した研磨剤を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハードディスク用ガラス基板の研磨工程で使用され、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主体とする砥粒を含有する研磨剤であって、前記砥粒中の酸化セリウム含量／全希土類酸化物含量が95質量%以上であることを特徴とする研磨剤。

【請求項2】 前記砥粒中のウラン及びトリウムの含量が、各々0.01質量%以下である請求項1に記載の研磨剤。

【請求項3】 前記砥粒中のフッ素含量が1質量%以下である請求項1または2に記載の研磨剤。

【請求項4】 水系媒体に懸濁させてスラリー状態で用いられる請求項1～3の何れかに記載の研磨剤。

【請求項5】 請求項1～4の何れかに記載の研磨剤を研磨布に供給しながら当該研磨布を用いて、ハードディスク用ガラス基板の平坦化を行うことを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハードディスク用ガラス基板を研磨するために好適に使用される、酸化セリウム砥粒を含む研磨剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ハードディスクは、大容量化、小型化、低価格化が可能なることから、現在のパソコンに使用されている代表的な不揮発性外部メモリであって、インストールされたOSやアプリケーションソフトウェア等のプログラムは、通常ここに記憶され、必要時に随時DRAM等のメインメモリに呼び出されることにより、演算が行われる。

【0003】ハードディスクは、基板上に磁性膜を形成したものであるが、この基板としては、従来からアルミニウムやガラスが使用されている。しかし近年、インターネットを通じて配信される画像や音楽情報等の所謂マルチメディア情報の増大、OSやCAD・CAMやフォトレタッチソフト等アプリケーションソフト自体の多様化、高機能化等に起因して、一般的なパソコンにおいても、従来数百メガバイトが普通だったものが、現在では数ギガから十数ギガバイトの容量のハードディスクを搭載することが普通の状態になっており、この高密度化の趨勢は、これにとどまらず、さらに加速する状況にある。

【0004】高密度記録のためには、磁気ヘッドと数千rpmで高速回転するディスクの距離（隙間）を出来る限り小さくして、すなわち、ヘッドの低浮上量を、例えば0.15 μ m以下にまですることが要請される。すなわち、高速で回転するハードディスクの基板としては、強度とかつ低浮上量の点から、表面のより高度の平滑性が求められている。

【0005】特に近年は、高密度化のため、さらに基板

を薄くする必要があり、強度上の観点からガラス基板が主に用いられるようになってきた。ハードディスク用ガラス基板の製造工程においては、表面の平滑性をさらに向上させるため、より高度に研磨する必要がある。

【0006】現在使用されているガラス用の研磨剤としては、通常、酸化セリウムを含む希土類酸化物混合物を研磨砥粒として含む研磨剤が代表的なものとして使用されている。

【0007】しかしながら、基本的に、バストネサイト（bastnaesite）を低純度のまま原料として使用したセリウム含有率が低いセリウム研磨剤では、作業時や廃棄時に原料中に含まれる放射性物質やフッ素が環境汚染源となるという問題がある。また、他の希土類元素との混合物であるため組成が一定でなく研磨性能にばらつきが生じることも問題となっている。

【0008】また、セリウム含有率の低い研磨剤を使用したのでは、ガラス基板の面精度のさらなる向上についても要求を満足させる研磨剤が得られていないことも問題である。特に本発明者の詳細な検討によれば、バストネサイト鉱を原料にした低純度希土類混合物からなる砥粒を使用して表面の平滑性を上げようとすれば、研削力が低下したり、ガラス表面に研磨砥粒が付着するという問題が生じることがわかった。

【0009】そのために、ハードディスク用ガラス基板の研磨に適し、特に平滑性をより向上させる、優れた研磨剤が必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このように、ハードディスク用ガラス基板の研磨工程において、研削力を落とすことなく、品質の安定した、高い平滑性を与えることのできる研磨剤を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、(1) ハードディスク用ガラス基板の研磨工程で使用され、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主体とする砥粒を含有する研磨剤であって、前記砥粒中の酸化セリウム含量／全希土類酸化物含量が95質量%以上であることを特徴とする研磨剤、によって解決される。

【0012】本発明の上記課題は、また、(2) 上記に記載の研磨剤を研磨布に供給しながら当該研磨布を用いて、ハードディスク用ガラス基板の平坦化を行うことを特徴とする研磨方法、によって解決される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の研磨剤は、酸化セリウム含量／全希土類酸化物含量が95質量%以上である高純度酸化セリウムからなる砥粒を含有する。

【0014】すなわち、砥粒中の酸化セリウム含量の、全希土類酸化物含量（全希土類酸化物含量を以下、TREO（total rare earth oxid

e)と表す。)に対する含量が、95質量%以上である高純度酸化セリウムからなる砥粒(以下、「本発明の砥粒」ともいう。)を含有することを特徴とする研磨剤である。

【0015】本発明の砥粒としては、好ましくは酸化セリウム含量/全希土類酸化物含量が98質量%以上、より好ましくは99質量%以上の高純度酸化セリウムからなることが望ましい。また、砥粒中の放射性物質としてウランやトリウム含量が各々0.01質量%以下であることが好ましく、また、砥粒中のフッ素含量は、1質量%以下であることが好ましく、環境への悪影響を減らす上で、特に0.1質量%が好ましい。

【0016】本発明の砥粒は、公知の製造方法によって得られるものが市販品として入手可能であるが、市販の高純度炭酸セリウムを焼成することによっても製造できる。またバストネサイト鉱等から分離精製操作をした後、焼成を行ってもよい。

【0017】例えば、希土類元素のフッ化炭酸鉱物であるバストネサイト鉱やモナザイト鉱を焙焼、硝酸溶解、沈殿分離、焙焼して得られた酸化希土を、再度硝酸に溶解し、水相中のセリウムイオンを、リン酸トリブチルーベンゼン等の溶媒で有機相に抽出し、さらに亜硝酸ナトリウムのような還元剤を含む水相により逆抽出してシュウ酸セリウムとした後、焼成することによって得られる。

【0018】または同様にして、稀土複合鉱を、各種の分離抽出操作と焙焼を行い、不純物である他の希土類元素やフッ素等を取り除きセリウムの純度を高めた高純度炭酸セリウムを出発原料とすることもでき、より好ましい方法として挙げられる。

【0019】この高純度炭酸セリウムの純度の一例を示すと次のとおりである。

セリウム含量/全希土類含量=99.0質量%

(ウラン+トリウム)<0.01質量%

フッ素<0.1質量%

【0020】なお、これらの分析は、以下の分析法で行ったものである。

①酸化セリウム及び希土類：蛍光X線分析

②ウラン及びトリウム：ICP(誘導結合プラズマ)発光分析

③フッ素：吸光光度法

【0021】高純度炭酸セリウムを出発原料とすることにより、これを空气中で加熱処理(焼成)するだけで容易に高純度の酸化セリウムを得ることができる。

【0022】この焼成の過程において、原料である炭酸セリウム中のセリウム含量/全希土類含量と、得られる酸化セリウム中の酸化セリウム含量/TREOは、実質的に一定に保持される。かくして得られる酸化セリウムは、焼成の条件により3価～4価の酸化物となる。焼成温度は、研磨対象となるガラスの性質によって適宜選択

されるが、500～1,100℃、より好ましくは600～1,000℃が望ましく、研磨後の表面平滑性を向上させるためには、特に750～850℃が好ましい。

【0023】本発明の砥粒の粒径は、目標とする研削力と表面の平滑性を考慮して適宜選択され、焼成の前か後に、粉碎工程を実施することにより調整することができる。また、液体サイクロン、遠心沈降機、遠心傾しゃ機(デカンター)等の湿式分級により所望の粒径範囲のものを分離して使用することも可能である。

【0024】本発明の砥粒の平均粒径は、0.2～6μm、特に0.5～4μmであることが好ましい。平均粒径が0.2μm未満であると、研削力が低下するおそれがあり、6μmを越えるとスクラッチが増加するおそれがある。

【0025】本発明において平均粒径は、質量基準で粒度分布を求め、全質量を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒径である。これを質量基準累積50%径ともいう(例えば、化学工学便覧「改定5版」(化学工学会編)p220～221の記載参照)。

【0026】これら粒径の測定は、日機装株式会社製マイクロトラックHRAX-100等の機器を使用し、酸化セリウム粒子を水等の媒体に超音波処理して粒子の分散状態が安定化した時点で粒度分布測定することにより行われる。

【0027】本発明の研磨剤は、上記のごとき高純度の酸化セリウム砥粒等を水又は水性媒体(本明細書では、両者をあわせて単に「水系媒体」と云う。)に攪拌混合機、ホモジナイザー、ボールミル等で十分分散させ、研磨砥粒が1～40質量%、好ましくは5～30質量%分散しているスラリー(以下、研磨剤スラリーとも云う。)として用いることが好ましい。ここで水性媒体とは、水を主体とし、これにメタノール、エタノール、イソプロパノール等の水溶性又は水と混和しうる有機溶媒を30質量%以下、好ましくは20質量%以下程度含む混合溶媒である。また、この研磨剤スラリー中には、用途に応じて、分散剤、増粘剤、防カビ剤、酸化剤又はpH調節剤等を適宜添加して使用してもよい。

【0028】なお分散剤としては、通常界面活性剤が使用され、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、オレイン酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等の非イオン性界面活性剤が好適に使用される。

【0029】本発明における研磨剤スラリーには、本発明の砥粒に対して50質量%以下、好ましくは30質量%以下の他の研磨砥粒の一種以上を加えることも可能である。他の研磨砥粒としては、アルミナ、シリカ、ジ

ルコニア、チタニア、ゲルマニア等から選択されることが好ましく、なかでも、アルミナ、シリカ、ジルコニア等が特に好ましいものとして挙げられる。

【0030】本発明の研磨方法においては、本発明の研磨剤を、片面研磨機、両面研磨機等の研磨装置の研磨布に供給しながら当該研磨布を用い、ガラス基板を研磨するが、通常、研磨剤はスラリー状で供給される。この研磨剤スラリーを使用する研磨工程は、常法に従って行うことができる。例えば不織布や発泡ポリウレタン製の研磨パッド(研磨布)がそれぞれ表面に貼りつけられている上定盤と下定盤の間に、研磨すべきガラス基板を保持せしめ、研磨パッドと基板との間に研磨剤スラリーを供給しながら研磨する。すなわち所定の圧力をかけて研磨パッドにより研磨剤を基板に密着させながら定盤を回転、摺動することにより研磨を行うのである。このように供給された研磨剤スラリーは、研磨パッドに担持されて研磨が行われると考えられる。

【0031】通常、研磨圧力は、 $30 \sim 150 \text{ g/cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 120 \text{ g/cm}^2$ 、定盤回転数は、 $10 \sim 80 \text{ rpm}$ 、好ましくは $30 \sim 60 \text{ rpm}$ 程度であり、ガラス基板の研磨速度は、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m/min}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m/min}$ 程度である。

【0032】

【作用】現在のところ、本発明の研磨剤がガラス基板の研磨において高い平滑性を与える研磨機構については、完全には明確ではないが、おそらく次のようであろうと推定される。すなわち、本発明の研磨剤の砥粒は、高純度の酸化セリウムからなり、従来の酸化セリウム研磨剤と比較して、不純物である他の希土類含量が少ない。他の希土類元素は、ガラスの研磨において研削力をほとんど持たないため、全体としての研削力を低下させるものであった。

【0033】これに対し、本発明の研磨剤は、砥粒の大部分がガラスに対して大きな研削力を持つ酸化セリウムであるため、研削力が全体として大幅に向上する。従って、原料の炭酸セリウムを低温で焼成して酸化セリウムとしたものを使用することにより、従来よりも研磨砥粒がより柔らかいものとなっても、研磨剤全体としては、十分な研削力を持つことができると考えられる。同様に、粉碎、分級等により、一次粒径の小さい砥粒粒子となった場合でも、やはり全体としては、十分な研削力を持つことができるのである。

【0034】これが、本発明の研磨剤が、従来の酸化セリウム研磨剤と比較して、これと同様な研削力を有しながら、かつ、より高い平滑性を研磨後のガラス表面に与えることができる理由と考えられる。

【0035】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の技術的範囲がこれに限定されるものではない。以下、

%とあるのは、質量%である。

【0036】(I) [研磨剤スラリーの調製]

【実施例1】セリウム含量/全希土類含量=99.0%の炭酸セリウムをジェットミルで乾式粉碎後、 700°C で焼成を行った。この焼成物を湿式分級して平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ の研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0037】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量 $<0.1\%$ 、放射性物質(ウラン+トリウム)含量 $<0.01\%$ であった。TR EOの分析は、JIS M8404-1976に基づいて行った。

【0038】[実施例2]セリウム含量/全希土類含量=99.0%の炭酸セリウムをジェットミルで乾式粉碎後、 750°C で焼成を行った。この焼成物を湿式分級して平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ の研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0039】研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量 $<0.1\%$ 、放射性物質(ウラン+トリウム)含量 $<0.01\%$ であった。

【0040】[実施例3]セリウム含量/全希土類含量=99.0%の炭酸セリウムを、 700°C で焼成を行った。この焼成物をジェットミルで乾式粉碎後、湿式分級して平均粒子径 $1.1 \mu\text{m}$ の研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0041】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量 $<0.1\%$ 、放射性物質(ウラン+トリウム)含量 $<0.01\%$ であった。

【0042】[実施例4]セリウム含量/全希土類含量=99.0%の炭酸セリウムを、 750°C で焼成を行った。この焼成物をジェットミルで乾式粉碎後、湿式分級して平均粒子径 $1.1 \mu\text{m}$ の研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0043】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量 $<0.1\%$ 、放射性物質(ウラン+トリウム)含量 $<0.01\%$ であった。

【0044】[実施例5]セリウム含量/全希土類含量=99.0%の炭酸セリウムを、 800°C で焼成を行った。この焼成物をジェットミルで乾式粉碎後、湿式分級して平均粒子径 $1.1 \mu\text{m}$ の研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0045】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量 $<0.1\%$ 、放射性物質(ウラン+トリウム)含量 $<0.01\%$ であった。

【0046】[実施例6]セリウム含量/全希土類含量

=99.0%の炭酸セリウムを、850℃で焼成を行った。この焼成物をジェットミルで乾式粉碎後、湿式分級して平均粒子径1.1 μ mの研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0047】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=99.0%、フッ素含量<0.1%、放射性物質(ウラン+トリウム)含量<0.01%であった。

【0048】〔比較例1〕バストネサイト鉱石を原料とするセリウム含量/全希土類含量=55.0%の希土類混合炭酸セリウム(原料ロットの異なる3ロット)をジェットミルで乾式粉碎後、800℃で焼成を行った。この焼成物を湿式分級して平均粒子径が1.1 μ mの研磨砥粒を得た。これをイオン交換水で砥粒が10%になるように調製し研磨剤スラリーを製造した。

【0049】この研磨砥粒は、酸化セリウム含量/TR EO=55.0%、フッ素含量6.0%、放射性物質(ウラン+トリウム)含量が0.1%のものであった。

【0050】(II)〔研磨試験1〕

実施例1~3、比較例1で得られた各研磨剤スラリー(比較例1は3ロット)を、以下の方法により、研磨速度

の測定、表面の平滑性の評価を行った。

【0051】①〔研磨試験方法〕

研磨圧力:100g/cm²

研磨パッド:千代田社製 シーガル 25-0

研磨機:ナノファクター社製 NF-300

回転数:上盤40rpm、下盤60rpm

スラリー供給速度:24g/min

研磨対象物:ハードディスク用ガラス基板

【0052】②〔研磨速度の測定〕

上記の条件で、10分研磨を行い、研磨前後のハードディスク用ガラス基板の質量差を測定し、比較例1の研磨剤を使用して研磨したときの研磨前後の質量差(3ロット平均)を100とした相対的な値で評価した。

【0053】③〔表面の平滑性の評価〕

SEIKO製 SPI3800N 走査型プローブ顕微鏡を用い研磨後のガラス基板の表面を10 μ m×10 μ mの範囲で走査し、JIS B0601に規定されている平均粗さ測定を行ってRa値で比較した。試験結果を表1に示した。

【0054】

【表1】

	酸化セリウム含量/TR EO (%)	フッ素含量 (%)	放射性物質含量 (%)	研磨速度比	表面平滑性Ra (nm)
実施例1	99.0	<0.1	<0.01	107	0.25
実施例2	99.0	<0.1	<0.01	115	0.20
実施例3	99.0	<0.1	<0.01	105	0.26
比較例1	55.0	6.0	0.1	95~105	0.38~0.45

【0055】(III)〔研磨試験2〕

実施例3~6、比較例1で得られた各研磨剤スラリー(比較例1は3ロット)を、以下の方法により、研磨速度の測定、表面の平滑性の評価を行った。

【0056】①〔研磨試験方法〕

研磨圧力:100g/cm²

研磨パッド:スピードファム社製 ポリテクスDG

研磨機:スピードファム社製 32GPAW

回転数:上盤35rpm、下盤40rpm

スラリー供給速度:500g/min

研磨対象物:ハードディスク用ガラス基板

【0057】②〔研磨速度の測定〕

上記の条件で、30分研磨を行い、研磨前後のハードディスク用ガラス基板の質量差を測定し、比較例1の研磨剤を使用して研磨したときの研磨前後の質量差(3ロットの平均)を100とした相対的な値で評価した。

【0058】③〔表面の平滑性の評価〕

島津製作所社製 SPM-9500J2 走査型プローブ顕微鏡を用い研磨後のガラス基板の表面を10 μ m×10 μ mの範囲で走査し、JIS B0601に規定されている平均粗さ測定を行ってRa値で比較した。試験結果を表2に示した。

【0059】

【表2】

	酸化セリウム含量/TR EO (%)	フッ素含量 (%)	放射性物質含量 (%)	研磨速度比	表面平滑性Ra (nm)
実施例3	99.0	<0.1	<0.01	106	0.25
実施例4	99.0	<0.1	<0.01	114	0.22
実施例5	99.0	<0.1	<0.01	118	0.18
実施例6	99.0	<0.1	<0.01	119	0.23
比較例1	55.0	6.0	0.1	91~109	0.38~0.45

【0060】表1から明らかなように、酸化セリウム以外の希土類元素酸化物の多い研磨砥粒を使用する比較例の場合は、高純度酸化セリウムからなる研磨砥粒を使用する実施例に対して、研磨速度が低く、表面平滑性も劣るだけでなく、特に比較例1の研磨砥粒の場合は、原料ロットにより結果にバラツキが出る。すなわち品質が安定しないことが明らかである。

【0061】

【発明の効果】本発明の高純度酸化セリウムを研磨砥粒とすることによって、ハードディスク用ガラス基板研磨工程において、従来に比べて研削力を落とすことなく高

い表面平滑性を得ることができる。

【0062】また、原料ロットによるバラツキもなく、品質の安定した研磨剤を提供することができる。

【0063】さらに、本発明の研磨剤を使用して研磨すると、放射性物質やフッ素を含まず廃棄物が環境を汚染することもない。

【0064】なお、本発明の研磨剤は、ハードディスク用ガラス基板だけでなく、光ディスクや光磁気ディスク(MO)用ガラス基板の研磨にも、好適に適用することができる。